# (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

## (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle Bureau international



# 

### (43) Date de la publication internationale 7 février 2002 (07.02.2002)

# PCT

# (10) Numéro de publication internationale

- (51) Classification internationale des brevets7: H01L 21/316, C23C 14/10
- WO 02/11195 A1
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/02505
- (22) Date de dépôt international : 31 juilles 2001 (31.07.2001)
- (25) Langue de dépôt :
- français
- (26) Langue de publication :

00/10149

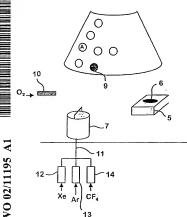
- français (30) Données relatives à la priorité :
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GEN-ERALE D'OPTIQUE [FR/FR]; 147 rue de Paris, F-94227 Charenton Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): SCHERER, Karin [FR/FR]; 37 bis avenue Miss Cavell, F-94100 St Maur (FR), LACAN, Pascale [FR/FR]; 18 rue Amelot, F-75011 Paris (FR). BOSMANS, Richard [FR/FR]; 9 allée de la Petite Plaine, F-94880 Noiseau (FR).
- (74) Mandataires : CATHERINE, Alain etc.; 7, rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING A FLUORINE-DOPED SILICA FILM

(54) Titre: PROCEDE DE DEPOT D'UNE COUCHE DE SILICE DOPEE AU FLUOR

1 août 2000 (01.08.2000)



- (57) Abstract: The invention concerns a method which consists in evaporating silicon oxide to form a silicon oxide film at the surface of a substrate and in bombarding said silicon film, while it is being formed, with a beam of positive ions derived from both a polyfluorocarbon compound and a rare gas. The invention is useful for producing low-index antiglare films.
- (57) Abrégé : Le procédé de l'invention consiste à évaporer de l'oxyde de silicium pour former une couche d'oxyde de silicium à la surface d'un substrat et à bombarder, au cours de sa formation, cette couche de silicium par un faisceau d'ions positifs issu à la fois d'un composé polyfluorocarboné et d'un gaz rare. Application à la fabrication de couches bas indice anti-réfléchissantes.

- (81) Étate désigné (mational): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, Du, L, NIS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MM, MW, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TI, TI, TI, TI, AU, CU, SU, ZV, NY, UZA, ZW
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GR, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TO).

# Publiée :

- avec rapport de recherche internationale avant l'expiration du délai prévu paur la modification des
- avant l'expiration du detai previ paur la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

20

25

# PROCEDE DE DEPOT D'UNE COUCHE DE SILICE DOPEE AU FLUOR

L'invention concerne d'une manière générale un procédé de dépôt sur une surface d'un substrat, en particulier d'une lentille ophtalmique, d'une couche de silice dopée au fluor (SiO<sub>2</sub>F<sub>v</sub>).

Les couches minces à base de silice (SiO<sub>2</sub>) sont largement utilisées en optique et plus particulièrement dans le domaine de l'optique ophtalmique. De telles couches minces à base de silice sont notamment utilisées dans les revêtements anti-reflets. Ces revêtements anti-reflets sont classiquement constitués d'un empilement multi-couches de matériaux inorganiques. Ces empilements anti-reflets multi-couches comportent généralement une ou plusieurs couche(s) ayant un bas indice de réfraction dans le domaine spectral visible. Classiquement, ces couches de bas indice de réfraction sont constituées par une couche mince à base de silice.

Les techniques de dépôt de telles couches minces à base de silice sont les plus diverses, mais le dépôt par évaporation sous vide est une des techniques les plus largement répandues. Ces couches minces à base de SiO<sub>2</sub> présentent des propriétés mécaniques tout à fait satisfaisantes et des indices de réfraction généralement de l'ordre de 1,48, pour une longueur d'onde voisine de 630 nm.

Cependant, afin de pouvoir, d'une part, améliorer les performances optiques de l'empilement anti-reflets et réaliser de nouveaux systèmes d'empilement anti-reflets, il serait souhaitable de pouvoir abaisser l'indice de réfraction de cette couche bas indice tout en conservant ses propriétés mécaniques satisfaisantes.

Pour résoudre ce problème technique, on a déjà proposé de réaliser des couches de silice (SiO<sub>2</sub>) poreuses, c'est-à-dire dans laquelle on a emprisonné de l'air

Malheureusement, outre des techniques de fabrication complexes, les couches ainsi obtenues présentent des propriétés mécaniques non satisfaisantes et dégradées par rapport à une couche mince de silice classique.

Par ailleurs, il est connu d'utiliser des couches minces de silice dopée au fluor dans d'autres domaines techniques, en particulier dans le domaine de la microélectronique.

20

25

30

Les couches obtenues le sont par dépôt chimique en <u>phase vapeur assisté</u> par plasma sur des disques pour semi-conducteurs.

Cette technique induit un échauffement de substrat qui est porté à des températures élevées, incompatibles avec le traitement de verres organiques ophtalmiques.

De plus, ces couches posent des problèmes de stabilité. La demande de brevet EP-0,957.017 rend compte de problèmes de diffusion de fluor à l'extérieur de la couche de silice dopée au fluor, ce qui entraîne des problèmes d'adhérence.

Le dépôt d'une couche de silice est proposée pour empêcher cette diffusion sans toutefois donner totalement satisfaction.

L'article « Characteristics of SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> Thin Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition » (Caractéristiques des films minces SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> préparés par dépôt assisté par faisceau d'ions) », F.J. Lee and C.K. Hwangbo décrit des films minces en oxyde de silicium dopés au fluor (SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>). L'article décrit en particulier le dépôt de minces films de SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> d'épaisseur environ 600 nm sur des substrats de verre et de silicium. La pression du vide de base est de 1,2 x 10<sup>-4</sup> Pa et la température du substrat est d'environ 150°C. Le silicium est évaporé au moyen d'un faisceau d'électrons en présence d'oxygène dans la chambre et le dépôt d'oxyde de silicium est bombardé pendant sa formation par un faisceau d'ions polyfluorocarbonés formé au moyen d'un canon à ions à partir de gaz CF4.

Les minces films  $SiO_xF_y$  obtenus ont des indices de réfraction variant de 1,394 à 1,462 et peuvent être utilisés comme films optiques.

Toutefois, les couches de  $\mathrm{SiO}_x F_y$  obtenues par le procédé de l'article cidessus présentent l'inconvénient de se charger en eau au cours du temps et d'avoir un indice de réfraction instable qui s'accroît au cours du temps.

La présente invention a donc pour objet un procédé de dépôt sur une surface d'un substrat d'une couche de silice dopée au fluor  $(SiO_xF_y)$  qui présente un indice de réfraction bas, stable au cours du temps et ayant des propriétés mécaniques au moins comparables aux couches de l'art antérieur.

Selon l'invention, le procédé de dépôt sur une surface d'un substrat d'une couche de silice dopée au fluor  $(SiO_xF_v)$  comprend :

a) L'évaporation de silicium et/ou d'oxyde de silicium ;

- 10

15

20

25

30

 b) Le dépôt de silicium et/ou d'oxyde de silicium évaporé à la surface du substrat pour former sur ladite surface de substrat une couche d'oxyde de silicium; et

c) Le bombardement, lors de sa formation, de la couche d'oxyde de silicium par un faisceau d'ions positifs issu d'un composé polyfluorocarboné ou d'un mélange de composés polyfluorocarbonés, le procédé étant caractérisé en ce que la couche d'oxyde de silicium est également bombardée, lors de sa formation, par un faisceau d'ions positifs issu d'un gaz rare ou d'un mélange de gaz rares.

Comme indiqué ci-dessus, le dépôt d'oxyde de silicium lors de l'étape b) du procédé de l'invention est obtenu en évaporant du silicium et/ou un oxyde de silicium.

On peut utiliser un oxyde de silicium de formule SiOx avec x<2 ou SiO<sub>2</sub>. Lorsqu'on utilise SiOx avec x<2, il est nécessaire que le milieu ambiant renferme de l'oxygène O<sub>2</sub>.

Bien entendu, on peut utiliser un mélange  $SiOx/SiO_2$ . La silice  $SiO_2$  est préférée dans le cadre de l'invention.

Le composé polyfluorocarboné peut être un composé perfluorocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence linéaire ou cyclique.

Parmi les composés perfluorocarbonés linéaires, on peut citer  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$  et  $C_4F_{10}$ ; parmi les composés perfluorocarbonés cycliques, on peut citer  $C_3F_6$  et  $C_4F_8$ ; le composé perfluorocarboné linéaire préféré est  $CF_4$  et le composé cyclique  $C_4F_8$ .

On peut également utiliser un mélange des composés perfluorocarbonés.

Le composé polyfluorocarboné peut être également un hydrogénofluorocarbone, choisi de préférence parmi CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. L'hydrogénofluorocarbone peut être lui aussi linéaire, ramifié ou cyclique.

Bien entendu, on peut utiliser un mélange de composés perfluorocarbonés et d'hydrogénofluorocarbones.

Le gaz rare est préférentiellement choisi parmi le xénon, le krypton et leurs mélanges. Le gaz rare préféré est le xénon.

Lors du dépôt de la conche de silice dopée au fluor, le substrat est généralement à une température inférieure à 150°C, de préférence inférieure ou égale à 120°C et mieux encore de 30°C à 100°C.

Dans une réalisation préférentielle de l'invention, la température du substrat varie de 50 à 90°C.

Le fait que le dépôt selon l'invention peut se faire à une température relativement basse, permet de former des couches minces sur une grande variété de substrats et en particulier des substrats en verre organique, tels que des lentilles ophtalmiques en verre organique.

Généralement, le procédé de l'invention est mis en œuvre dans une chambre à vide à une pression de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  Pa. Eventuellement, du gaz oxygène peut être introduit dans la chambre à vide lors du dépôt de la couche.

Les couches d'oxyde de silicium dopées au fluor de l'invention ont en général une épaisseur de 10 à 500 nm, de préférence de 80 à 200 nm, et la teneur en fluor des couches est généralement de 6 à 10% atomique.

Le teneur en silicium est généralement de l'ordre de 30% atomique.

Les couches d'oxyde de silicium dopées au fluor obtenues par le procédé de l'invention ont un indice de réfraction  $n \le 1,48$ , de préférence de 1,42 à 1,45 (pour un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda = 632,8$  nm à 25°C).

La suite de la description se réfère aux figures annexées qui représentent respectivement :

Figure 1, une vue schématique d'un dispositif pour la mise en œuvre du procédé de l'invention; et

Figure 2, une vue schématique de dessus du dispositif de la Figure 1.

Le dispositif de dépôt assisté par faisceau d'ions de films minces des figures 1 et 2 est un dispositif classique. Ce dispositif comprend une chambre à vide 1 dont une première extrémité 2 est réunie à une ou plusieurs pompes à vide et l'autre extrémité opposée comporte une porte 3. Un piège froid 4 peut être disposé dans la chambre à proximité de l'extrémité 2 reliée aux pompes à vide. A l'intérieur de la chambre 1, se trouve un canon à électrons 5 comportant un creuset 6 destiné à contenir la silice à vaporiser. Les substrats à revêtir A sont disposés sur un support à proximité d'une micro-balance à quartz 9. Une alimentation en gaz oxygène de la chambre 10 peut éventuellement être prévue. La pression dans la chambre peut être mesurée au moyen d'une jauge de pression à cathode chaude 8. La conduite d'alimentation 11 du canon à ions 7 est reliée à trois dispositifs de commande d'alimentation en gaz permettant d'alimenter simultanément ou indépendamment le canon à ions avec les gaz de nature et/ou débits voulus.

10

20

25

30

35

20

Dans le cas présent, la chambre à vide est une chambre Leyhold Heraeus capable d'atteindre un vide de base de 5.10<sup>5</sup> Pa, le canon à ions est un canon MARK II Commonwealth, et le canon à électrons est un canon Leybold ESV.

Pour les dispositifs de commande de l'alimentation en gaz du canon à ions, on utilise un dispositif de commande de débit massique BROOKS pour le gaz argon, lui-même commandé par le dispositif de commande MARK II. Pour l'alimentation en xénon et en composé polyfluorocarboné, on utilise des dispositifs de commande des débits massiques tels que le dispositif de commande multigaz MKS 647 B dans lequel la nature et le débit des gaz peut être programmé.

Le dépôt sur les substrats de la couche de silice dopée au fluor selon l'invention peut être mis en œuvre de la façon suivante :

La chambre 1 est mise sous un vide 2.10<sup>-3</sup> Pa (mesuré au moyen de la jauge de pression à cathode chaude 8). Le canon à ions 7 est amorcé avec du gaz argon, puis on introduit du gaz CF<sub>4</sub> et du xénon aux débits choisis et le flux d'argon est interrompu. Les grains de silice (SiO<sub>2</sub>) disposés dans le creuset 6 sont préchauffés par le canon à faisceau d'électrons. Lorsque du gaz d'oxygène est utilisé, il est introduit dans la chambre avec un débit réglé. A la fois, le canon à faisceau d'électrons et le canon à ions sont équipés d'un obturateur, et les deux obturateurs du canon à faisceau d'électrons et du canon d'ions sont ouverts simultanément. L'épaisseur du dépôt est réglée par la microbalance à quartz 9 à proximité des substrats échantillons. Lorsque l'épaisseur voulue des films est obtenue, les deux obturateurs sont fermés, les canons à faisceau d'électrons et à ions sont coupés, l'alimentation des différents gaz arrêtée, et le vide de la chambre rompu. Les substrats échantillons revêtus de la couche de silice dopée au fluor selon l'invention sont alors récupérés.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

En procédant comme décrit précédemment, on a revêtu des échantillons plans de silicium avec des couches de silice dopées au fluor. L'indice de réfraction à la longueur d'onde  $\lambda=632,8$  nm et à 25°C des couches de silice dopées au fluor formées a été mesuré à différents moments après la formation des couches. On a également déterminé, par spectrométrie infrarouge, l'absorption d'eau par les couches formées à différents moments après la réalisation des couches, cette absorption étant caractéristique de l'évolution de la couche au cours du temps. Les conditions de dépôt des couches de silice

dopées au fluor sont indiquées au Tableau I, cependant que les propriétés des couches obtenues, en particulier l'indice de réfraction et la détection de présence d'eau par spectrométrie infrarouge et l'épaisseur des couches obtenues, sont indiquées dans le Tableau II.

# TABLEAUI

	Débit Débit Ne Débit O, Pression de Température composé (cm³/minute) (cm³/minute) la chambre du substrat polyfluoro-carboné (cm²/minute) (Pa) (°C)	2,3 - 4.10 <sup>3</sup> 70°C <sup>(3)</sup>	1,8 - 5,3.10 <sup>3</sup> 180°C <sup>(3)</sup>	2,5 2,9 4 1,8.10 <sup>-2</sup> 70°C <sup>(2)</sup>	1,5 0,5 4 7,9.10 <sup>-3</sup> 70°C <sup>(2)</sup>	6
·	Tension Compose 'anode de polyfluoro- non à ions carboné (V)	160 CF4	100 CF4	150 CF4	100 CF4	
	Vitesse de Courant Tension dépôt (nm/s) d'anode du d'anode de canon à ions (A) (V)	0,53	6,0	4	0,5	
<u>dépôt</u>		0,51	81,0	0,75	0,75	
Conditions de dépôt	Exemple N°	Comparatif C1	Comparatif C2	1	2	

(1) Mesurée au cours du dépôt

(2) Température obtenue par échauffement du substrat sous l'effet du canon à ions

(3) Température maintenue pendant tout le dépôt par un dispositif de chauffage.

# TABLEAU II

# Propriétés des couches de SiOAFY Exemple Nº Epaiseur Indice de réfraction à A = 672,8 nm

Exemple Nº	Epaisseur		Indice de n	Indice de réfraction à $\lambda = 632,8$ nm	632,8 nm		Pré	Présence d'eau (IR)	2	
	(mm)									
		Après 1	Après 24	Après 2	Après 2	Après 2	Après 1	Après 2	Après 2	
		heure	heures	Sinoi	semaines	mois	heure	jours	semaines	
Comparatif	125	1,415		1,465			uoN-	Oui		
ü										
Comparaatif	110	1,400	1,448							
ಬ					-					
-	190	1,429			1,432	1,435	Non	Non	Non	
2	180	1,444			1,449	1,450	Non	Non	Non	
3	061	1,434			1,437		Non	non	Non	

.

Les résultats du Tableau II montrent que le bombardement avec un faisceau d'ions issu à la fois d'un composé polyfluorocarboné et d'un gaz rare, dans ce cas le xénon, permet d'obtenir une stabilisation particulièrement notable de l'indice de réfraction au cours du temps. En effet, l'indice de réfraction des couches des exemples comparatifs C1, C2 a augmenté de 3,5% après deux jours et de 3,4% après 24 heures, respectivement, alors que l'indice de réfraction des couches des exemples 1 à 3 obtenues par le procédé de l'invention ne présente qu'une augmentation inférieure à 0,35% après deux semaines, et inférieure à 0,42% après 2 mois.

15

10

15

20

25

30

### REVENDICATIONS

- 1. Procédé de dépôt sur une surface d'un substrat d'une couche de silice 5 dopée au fluor ((SiO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) comprenant :
  - (a) l'évaporation de silicium et/ou d'oxyde de silicium ;
  - (b) le dépôt de silicium et/ou d'oxyde de silicium évaporé à la surface du substrat pour former sur ladite surface de substrat une couche d'oxyde de silicium; et
  - (c) le bombardement, lors de sa formation, de la couche d'oxyde de silicium par un faisceau d'ions positifs issu d'un composé polyfluorocarboné ou d'un mélange de composés polyfluorocarbonés;

caractérisé en ce que la couche d'oxyde de silicium est également bombardée, lors de sa formation, par un faisceau d'ions positifs issu d'un gaz rare ou d'un mélange de gaz rares.

- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé polyfluorocarboné est un composé perfluorocarboné linéaire ou cyclique.
- 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé perfluorocarboné linéaire est choisi parmi les composés  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$  et les composés perfluorocarbonés cycliques sont choisis parmi les composés  $C_3F_6$  et  $C_4F_8$ , de préférence  $C_4F_8$ .
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé polyfluorocarboné est un hydrogénofluorocarbone.
- 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'hydrogénofluorocarbone est choisi parmi CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz rare est choisi parmi le xénon et le krypton, de préférence le xénon.
- 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lors du dépôt de l'oxyde de silicium et du bombardement, le substrat est à une température inférieure à 150°C, de préférence inférieure à 120°C.
- 8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le substrat est à une température de 30°C à 100°C, de préférence de 50°C à 90°C.

- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans une chambre à vide à une pression de 10<sup>-2</sup> à 10<sup>-3</sup> Pa.
- 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que du gaz oxygène est introduit dans la chambre au cours du dépôt.
  - 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'oxyde de silicium dopée au fluor formée à une épaisseur de 10 à 500 nm, de préférence de 80 à 200 nm.
  - 12. Procédé selon 1'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en fluor de la couche d'oxyde de silicium dopée au fluor est de 6% à 10% atomique.
  - 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'oxyde de silicium a un indice de réfraction n'à une longueur d'ondes de 632,8 nm et à 25°C inférieur à 1,48 et de préférence de 1,42 à 1,45.
  - 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le substrat est une lentille ophtalmique.
- 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé 20 en ce que le substrat est un échantillon plan de silicium.

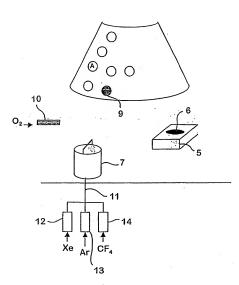


FIG. 1

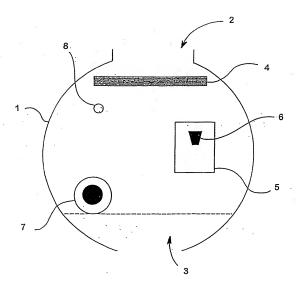


FIG. 2

	INTERNATIONAL SEARCH F	REPORT	International App	tication No
			PCT/FR 01	/02505
A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER H01L21/316 C23C14/10			
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	ation and IPC		
	SEARCHED			
Minimum di IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification HO1L C23C	on symbols)		
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that se	uch documents are in	icluded in the fields se	earched
Electronic o	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practic	cal, search terms used	)
PAJ, W	PI Data, INSPEC, IBM-TDB, COMPENDEX,	EPO-Intern	nal	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rela	evant passages		Relevant to claim No.
A	LEE J H ET AL: "Inhomogeneous re index of Sid/Sub X/F/sub Y/ thin prepared by ion beam assisted dep ELEVENTH INTERNATIONAL CONFERENCE SURFACE MODIFICATIONS OF METALS BEAMS, BEJJING, CHINA, 19-24 SEPI vol. 128-129, pages 280-285, XPO Surface and Coatings Technology, 2000, Elsevier, Switzerland ISSN: 0257-8972 paragraph "0002!; figure 1	films osition" ON Y ION 1999,		1-15
	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent fami	lly members are listed	In annex.
"A" docume consider filing of "L" docume which citatio "O" docume other "P" docume of	and definitive the connect about of the art which is not been to be of paticitive relevance document but published on or after the international late. The published on or after the international late or the published on the published or a is detected to espitish the published on date of another or other special reson (as speciallo) art referring to an oral disclosure, use, exhibition or are untilished price for the international filling date but	or priority date: cited to underst invention  'X' document of part cannot be consinvolve an Inver  'Y' document of part cannot be considered to comment is comment on the considered to the cannot be considered to the can.	ticular relevance; the c idered to involve an in mbleed with one or ma	the application but sony underlying the claimed invention be considered to cument is taken alone tained invention ventive step when the pre other such docu- us to a person skilled
	actual completion of the international search	Date of mailing	of the international se	arch report
2	6 November 2001	03/12/	2001	

Authorized officer

Ekhult, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Name and malling address of the ISA

Ing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Palentiaan 2 NL - 2280 HV Pilswijk Tet. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 01/02505

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category \* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1-15 DATABASE INSPEC 'Online! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; LEE F J ET AL: "Preparation of low refractive index SiO/sub x/F/sub y/ optical thin films by ion beam assisted deposition" Database accession no. 6023368 XP002165261 abstract & HANKOOK KWANGHAK HOEJI. JUNE 1998, OPT. SOC. KOREA, SOUTH KOREA, vol. 9, no. 3, pages 162-167, ISSN: 1225-6285 1-15 US 5 122 483 A (SAKAI SHIGEKI ET AL) 16 June 1992 (1992-06-16) example 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		NATIONAL SEAR		PRT	International A PCT/FR 0		
Patent o	ocument arch report	Publication date		Patent family member(s)	10	Publica date	tion
US 512	2483 A	16-06-1992	JP	320246	1 A	04-09	-1991
						( ) <del></del>	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No PCT/FR 01/02505

A CLASSEM	ENT DE L'OBJET DE	C23C14/10
CTD 7	HO11 21/216	C23C14/10
LTD /	U01F51/310	023014/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classament) CIB 7 H01L C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relièvent des domaines sur lesquets a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C DOCUM	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indic	ation des passages pertinents	no. des revendications visées
A .	LEE J H ET AL: "Inhomogeneous index of \$10/sub X/F/sub Y/ this prepared by ion beam assisted televenth international conferent SURFACE MODIFICATIONS OF METALS BEAMS, BEIJING, CHINA, 19–24 Si vol. 128–129, pages 280–285, Surface and Coatings Technology 2000, Elsevier, Switzerland ISSN: 0257–8972 alinéa "00021; figure 1	in films leposition" ICE ON S BY ION IPT. 1999, IPO00997583	1-15
χ Voir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de famili	lles de brevets sonl indiqués en annexe
'A' docume consid 'E' docume	s spéciales de documents cités: nt définissant l'état général de la technique, non éré comme particulièrement pertinent nt antérieur, mais publié à la date de dépôt international les cette date	date de priorité et n'apparter technique pertinent, mais cit ou la théorie constituant la b "X" document particultierement pe	té pour comprendre le principe
L' docume priorité autre d 'O' docume une ex	nt pouvant jeter un doute sur une revendication de ou cét pour déterminer la date de publication d'une attailon ou pour une raison spéciale (telle qui rindiquée) int se référant à une divulgation orale, à un usage, à popular on ou lous autres moyens nt publié avant la date de dépôt international, mais	inventive par rapport au doc "Y" document particulièrement pe ne peut être considérée com lorscaue le document est asse	ament considéré isolément entinent; l'Inven tion revendiquée moi impliquant une activité inventive socié à un ou plusieurs autres s, cette combinaison étant évidente
postér	eurement à la date de priorité revendiquée	"&" document qui fait partie de la	même familie de brevets t rapport de recherche internationale

03/12/2001

Ekhult, H

Fonctionnaire autorisé

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1692)

26 novembre 2001

Nom et adrosse postate de l'administration chargée de la recherche internationals Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patientisan 2 NL – 2280 HV Rijsvijk Tel. (431–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (431–70) 340–3016

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 01/02505

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents no. des revendications visées 1-15 DATABASE INSPEC 'en ligne! ---INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; LEE F J ET AL: "Preparation of low refractive index SiO/sub x/F/sub y/ optical thin films by ion beam assisted deposition" Database accession no. 6023368 XP002165261 abrégé & HANKOOK KWANGHAK HOEJI, JUNE 1998, OPT. SOC. KOREA, SOUTH KOREA, vol. 9, no. 3, pages 162-167, ISSN: 1225-6285 1-15 US 5 122 483 A (SAKAI SHIGEKI ET AL) 16 juin 1992 (1992-06-16) exemple 1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nomande Internationale No

Ren	seignements re	elatifs aux memb	res de familles de breve	ts	PCT/FR	01/02505
Doc au ra	ument brevet o oport de reche	cité rche	Date de publication	fa:	dembre(s) de la mille de brevet(s)	Date de publication
US	5122483	Α	16-06-1992	JP	3202461 A	04-09-1991
		~				